

RESIN FOAM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Publication number: JP2002144363 (A)

Publication date: 2002-05-21

Inventor(s): SAITO HIROSHI; NARISHIMA DAISUKE; KAWAHIGASHI HIROYUKI; KANAI TOSHITAKA

Applicant(s): IDEMITSU PETROCHEMICAL CO

Classification:

- **international:** **C08J9/12; B29C44/00; C08J9/00; B29C44/00;** (IPC1-7): B29C44/00; C08J9/12; B29K69/00

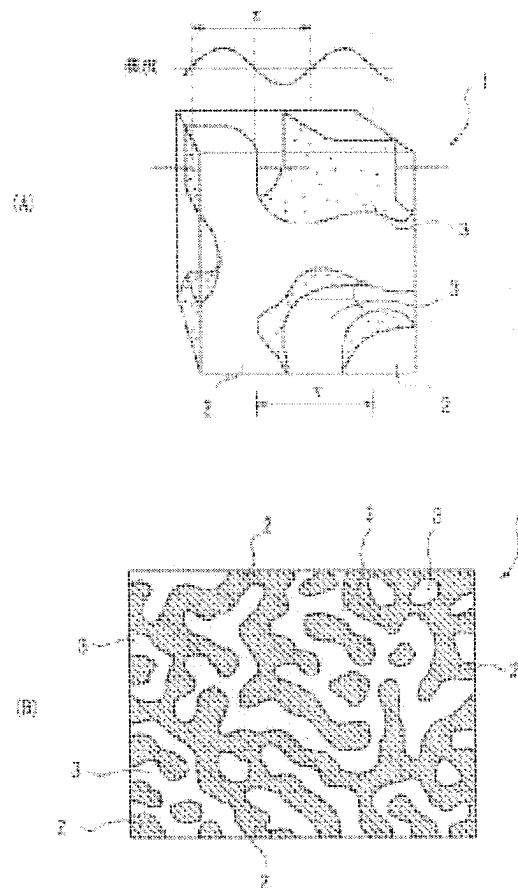
- **European:**

Application number: JP20000341068 20001108

Priority number(s): JP20000341068 20001108

Abstract of JP 2002144363 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin foam which can sufficiently achieve the function of an open-cell structure and is significantly friendly to environments as well as a manufacturing method therefor. **SOLUTION:** The resin foam is of such a periodic structure that a resin phase 2 and a cell phase 3 are continuously formed individually and mutually entangled. Thus it is possible to achieve the function of the open-cell structure intended for upgrading the impact resistance and the acoustic properties while keeping the rigidity possessed before foaming as it is.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

公開特許公報 (A)

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) (11) 特許出願公開番号
特願2002-144363
(P2002-144363A)
(43) 公開日 平成14年5月21日(2002.5.21)

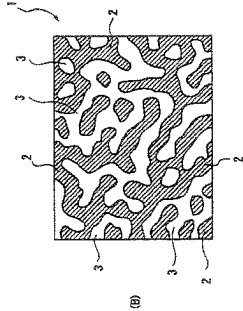
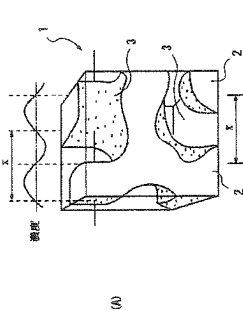
(51) Int. Cl. ⁷ B 29 C 44/00 C 08 J 9/12 // B 29 K 68: 00 C 08 L 68: 00	識別記号 CFD	F I C 08 J 9/12 B 29 K 68: 00 C 08 L 68: 00 B 29 C 67/22	フィード (参考) 4 F 0 7 4 4 F 2 1 2
(21) 出願番号 特願2000-341088(P2000-341088)	(71) 出願人 出光石油化学株式会社 東京都墨田区横綱一丁目6番1号	審査請求 未請求	請求項の数10 O L (全 10 頁)
(22) 出願日 平成12年11月8日(2000.11.8)	(72) 発明者 斎藤 拓 東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内 (72) 発明者 成嶋 大介 東京都小金井市中町2-24-16 東京農工大学内 (72) 発明者 川東 宏至 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 (74) 代理人 100079083 弁理士 木下 寛三 (外2名)	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 樹脂発泡体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 連結多孔構造の機能を充分に達成することができるとともに環境上優れた樹脂発泡体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 樹脂相2と気孔相3とが各々連続して形成され、かつ、互いに絡み合った周期構造を備える。発泡前の剛性を保ちつつ耐衝撃性、吸音性を向上させるといいう連結多孔構造としての機能を達成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂相と気孔相とからなる樹脂発泡体であって、前記樹脂相と気孔相とが各々連続して形成されるときとにも、互いに絡み合った周期構造を備えたことを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項2】 請求項1に記載の樹脂発泡体において、前記周期構造は、1周期の長さが5nm以上100μm以下であることを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の樹脂発泡体において、前記樹脂相は非晶性樹脂であって、前記樹脂相中に結晶構造を有することを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項4】 請求項3に記載の樹脂発泡体において、前記結晶構造は、球晶結晶構造又は棒状結晶構造であることを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の樹脂発泡体において、前記結晶構造は、偏光顕微鏡により観察されるマルダーゼクロス像と散乱光による四葉型パターンとの少なくとも一方が観察される結晶構造であることを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項6】 請求項3から5のいずれかに記載の樹脂発泡体であって、前記樹脂相がポリカーボネートから形成されていることを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項7】 請求項1から6のいずれかに記載の樹脂発泡体を製造する方法であって、超臨界状態のガス雰囲気中に樹脂相を配置してガスを浸透させ、ガスが浸透した樹脂相に急冷と急減圧とを略同時に行うことを特徴とする樹脂発泡体の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載の樹脂発泡体の製造方法において、前記樹脂を、そのガラス転移温度より20℃低い温度以上のガス雰囲気中に配置し、その後、急冷及び急減圧すること、前記樹脂とガスとのスピノーダル分解の初期過程を連結したことを特徴とする樹脂発泡体の製造方法。

【請求項9】 請求項8に記載の樹脂発泡体の製造方法において、前記樹脂は、0.5℃/sec以上の冷却速度で急冷することを特徴とする樹脂発泡体の製造方法。

【請求項10】 請求項8又は9に記載の樹脂発泡体の製造方法において、前記樹脂は、0.5MPa/sec以上の減圧速度で急減圧することを特徴とする樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂相と気孔相とからなる樹脂発泡体及びその製造方法に関する。

【0002】 【背景技術】 マトリックス相を形成する樹脂相と気孔相とからなる樹脂発泡体は、種々の分野で使用されており、このうち、ウィルス分離膜や人工肺等のフィルタや防音材として用いるためには、樹脂発泡体は、連結多孔構造であることが望ましい。従来では、樹脂発泡体の製

造方法の一つとしてマイクロセル発泡法が知られている。このマイクロセル発泡法は、高圧ガス中に樹脂相を置き、その後、ガスを急激に解放することで気泡の核を形成し、さらに、ガラス転移温度 (T_g) 以上で加熱して気泡を成長させた後、冷却することで気泡を固定して樹脂発泡体を製造する。

【0003】 また、従来では、スピノーダル分解により、連結多孔構造を有する多孔質体の製造方法がある。この製造方法は、2つの樹脂成分からなる半相溶系組成物を、一度、一相状態としておき、これを二層領域で相分解させ、さらに、一方の樹脂成分を溶媒で溶出除去させる方法で多孔質体を製造する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 マイクロセル発泡法の従来例は、移成形後に発泡セルが球状のまま成長することになるため、孔立した気泡が多数形成されることがある。そのため、複数の孔部が連結された連結多孔構造を得ることが困難である。そのため、マイクロセル発泡法で製造された樹脂発泡体では、連結多孔構造が有する本来の機能を達成することができず、そのため、例えば、ウィルス分離膜や人工肺等といったフィルタに利用することができない。

【0005】 また、スピノーダル分解により、多孔質体を製造する従来例では、有機溶媒等の溶媒を使用するため、環境上、好ましくない。その上、この製造方法で製造された多孔質体は、樹脂成分を溶媒で溶出除去させて孔を形成するため、その孔を大きくすると、いわゆる「す」の状態となり、弾性力が低くなる等、連結多孔構造の機能を低下させることになる。

【0006】 本発明の目的は、連結多孔構造の機能を充分に達成することができるとともに環境上優れた樹脂発泡体及びその製造方法を提供することにある。

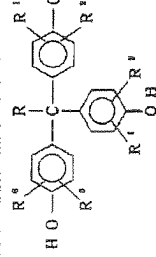
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、樹脂相と気孔相とが各々連続して形成されることとにも、互いに絡み合った樹脂発泡体の周期構造を所定の範囲とすることで、前記目的を効果的に達成しうることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明の樹脂発泡体は、樹脂相と気孔相とからなる樹脂発泡体であって、前記樹脂相と気孔相とが各々連続して形成されるときとにも、互いに絡み合った周期構造を備えたことを特徴とする。

【0008】 本発明では、樹脂相 (マトリックス相) と気孔相とが各々連続して形成され、かつ、これらが互いに絡み合った周期構造を有する樹脂発泡体であるため、独立した気泡が形成される従来のマイクロセル発泡法とは異なり、連続形成された気孔相によって連結多孔構造としての機能、例えば、発泡前の剛性を保ちつつ耐衝撃性、吸音性を向上させるといいう機能を充分に達成することができ、そのため、フィルタ等の用途にも利用する

ことができる。

【0009】ここで、本発明では、前記周期構造は、1周期の長さが5nm以上100nm以下であり、好ましくは、10nm以上50nm以下である。この構成では、周期構造の1周期の長さを、5nm以上100nm以下としたので、「す」の状態となることなく、連結多孔構造としての機能を充分に維持することができ、1周期の長さを5nm未満とすると、気孔相が小さすぎてフィルタとして使用できないという不都合がある。1周期の長さを、100nmを超えるものとすると、連結多孔構造としての機能、例えば、発泡体の維持等を達成することができない。また、樹脂発泡体の発泡倍率4は、周期構造が保持される限り制限はないが、通常1.1〜3倍、好ましくは、1.5〜2.5倍である。本発明を用いられる樹脂では、制限がないが、熱可塑性樹脂類は、目的に応じて種々の熱可塑性樹脂類

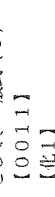


【0012】で表される化合物から誘導された分岐核構造を有するものである。(式中、Rは水素又は炭素数1～5のアルキル基であり、R¹～R⁶は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)

ここで、Rは水素原子又は炭素数1~5のアルキル基。例え、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などである。また、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、フッ素、炭素原子）又は炭素数1~5のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基など）であり、それらは同一であってもよいし、異なっているもよい。そのうち、Rとしては、メチル基が好ましく、また、 $R^1 \sim R^6$ としては、それぞれ水素原子が好ましい。そして、一般式(1)で表される化合物としては、具体的には、1, 1, 1-トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン。

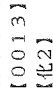
のアロイでもよい。例えば、樹脂として、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド (PA)、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリエーテル、ABS、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、PMMA、SPS、PPS、PAR、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリエーテルスルホン (PESS)、ポリエーテルニトリル (PEN)、各種熱可塑性エラストマー等を例示できる。

【0010】ポリカーボネートとしては、通常のポリカーボネートの他に、分岐状ポリカーボネートを用いることができる。分岐状ポリカーボネートの一つは、分岐剤として、一般式(1)

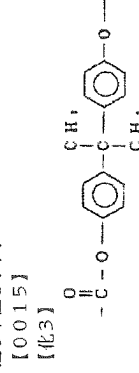


1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525

メチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1-トリス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス (3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-メタン; 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-エタン; 1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル)-エタンなどが挙げられる。これらのうち、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル)-アルカン類が好ましく、特に、Rがメチル基, Rが $\sim\text{R}^6$ が、それぞれ水素原子である 1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル)-エタンが好適である。本発明において用いられる分岐核構造は、化合物から誘導された分岐核構造を有し、具体的には、下記の式で表わされるものである。


$$\begin{array}{c} \text{未端基} - (\text{P})_m - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{R}^1)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{P})_n - \text{未端基} \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \quad \text{R}^3 \quad \text{R}^3 \end{array}$$

【0014】〔式中、 m 、 n 及び ϕ は、整数であり、 P はポリカーポネート部分を示す。〕上記分岐状ポリカーポネートにおいて、 P は、例えば、原料成分としてビスフェノールAを使用した場合には、下記の式の繰り返し単位を示す。

[illegible]

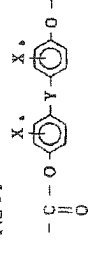
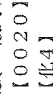
キシジフエニル-2-アロパン; 2, 2-ビス(2, 4-ジヒドロキシ)アロパン; 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフエニルメタン; 2, 4, 4'-トリヒドロキシジフエニルメタン; 1- $\{\alpha$ -メチル- α -(4'-ヒドロキシフエニル)エチル}-4- α' - α -ビス(4"-ヒドロキシフエニル)エチル}ペンゼン; α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフエニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルペンゼン; 2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-メチルペンジル)-4-メチルフェノール; 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリリス(4'-ヒドロキシフエニル)-ヘプテン-2; 4, 6-トリフェニル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフエニル)-ヘプタン-2; 1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシフエニル)-ペンゼン; 2, 2-ビス-(4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフエニル)シクロヘキシル)-アロパン; 2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルペンジル)-4-イソプロピルフェノール; ビス(2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルペンジル)-5-メチルフェニル)メタン; ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルペンジル)(5-メチルフェニ

(1) **水素原子**：デトドラキス (4'-ヒドロキシフェニル) メタン；トリリス (4'-ヒドロキシフェニル) フェルメタン；2', 4', 7-トリヒドロキシフラビン；2, 4, 4'-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラビン；1, 3-ビス (2', 4'-ジヒドロキシフェニル) ソアピロル ペンゼン；トリリス (4'-ヒドロキシフェニル) - アミル-s-トリアジン；1- (α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル) エチル) - 3- (α', α'-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) エチル) ペンゼン²⁾等があげられる。これらのが被覆はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0017】分岐ポリカーボネートは、好ましくは、10,000~40,000の粘度平均分子量を有するものである。粘度平均分子量が10,000未満では、耐衝撃性が低下する恐れがあり、一方、40,000を超えると、成形性が悪くなる場合がある。また、この分岐ポリカーボネートは、好ましくは、アセトン可溶分が5重量%以下のものである。アセトン可溶分が5重量%を超えると、耐衝撃性が低下することがある。なお、ここでアセトン可溶分とは、対象とする分岐ポリカーボネートから、アセトンとを溶媒としてソックスレー抽出される成分を意味するものである。

【0018】分散状ポリカーボネートは、各種の方法により製造することができ、例えば、特開平3-182252号公報に記載されている方法、即ち、芳香族二フェノール類、一般式(1)で表わされる芳香族及びホスゲンから誘導されるポリカーボネートオリゴマー、芳香族二フェノール類及び末端停止剤を、これらを含む反応混合液が主流となるように攪拌しながら反応させ、反応混合液の粘度を上昇した時点で、アルカリ水溶液を加え、共に反応混合液を主流として反応させる方法により効率よく製造することができ、

【0019】また、ポリカーボネートは、前記の分岐状ポリカーボネート以外のもの、つまり非分岐状ポリカーボネートであればよく、各種のものがある。好ましくは、一般式(II)



【0021】〔式中、Xは、それぞれ水素原子、ハロゲ

素、ヘリウム等の不活性ガスを例示することができるが、中でも、二酸化炭素、窒素が好ましい。さらに、ガスにより、使用する樹脂と親和性のある樹脂とを選択した方がよい。

【00036】ここで、樹脂発泡体の製造方法の発明において、前記樹脂を、そのガラス転移温度より20℃低い温度以上でのガス雰囲気中に配置し、その後、急冷及び急減圧すること、前記樹脂とガスとのスピノーダル分解の初期過程を凍結した構成が好ましい。この構成では、スピノーダル分解の初期過程を凍結すること、微細な空隙が連続的につながるので、品質のよい樹脂発泡体を得ることができる。

【00037】ガスを樹脂に浸透させる方法はパッチ式、射出・押出方法等、種々のものがある。樹脂にガスを浸透させる条件は、ガスの臨界条件を保つ限りにおいて特に制限はないが、本発明では、使用するガスの臨界値より、より高温高圧であることが好ましい。これにより、発泡倍率が高い樹脂発泡体を得られるとともに、ガスが均一に樹脂内に浸透することになり、ガスと樹脂とが均一に相溶する。そのため、品質の良い樹脂発泡体を得ることができる。具体的には、非晶性樹脂の場合にあっては、ガス雰囲気中の温度を、ガラス転移温度T_gの近傍以上、より具体的には、ガラス転移温度T_gより20℃低い温度以上とするこ、樹脂とガスとが均一に相溶しやすくなる。この温度の上限値は、樹脂材料に影響を与えない範囲で自由に設定することができるが、ガラス転移温度T_gより250℃を超えない範囲が好ましい。この温度を超えると、樹脂発泡体の周期構造が大きくなり、多孔凍結構造として充分に機能しないばかりか、樹脂発泡体が熱で劣化することになる。また、結晶性樹脂であって射出・押出成形時に押出機内で樹脂にガスを浸透する射出・押出方法にあっては、ガス雰囲気中の温度を、融点(T_m)以上融点より50°高い温度(T_m+50℃)以下とする。結晶性樹脂であってオートクレーブ内に充填されたガスを浸透するパッチ式にあっては、ガス雰囲気中の温度を、結晶化温度(T_c)より20℃低い温度(T_c-20℃)以上結晶化温度(T_c)より50℃高い温度(T_c+50℃)以下とする。さらに、ガスを樹脂に浸透させる場合のガス圧は15MPa以上、好ましくは、20MPa以上でも無配向状態であって実質的に非晶性のものが含まれる。

【00038】ガスを浸透させる量は目的とする発泡倍率に応じて決定されるが、本発明では、通常、樹脂重量の0.1~20重量%、好ましくは、1~10重量%である。ガスを浸透させる時間や特に制限のない、浸透方法や樹脂の厚みにより適宜選択できる。このガスの浸透量が多ければ、周期構造が大きくなり、少なければ、周期構造が小さくなるという相関関係がある。パッチ式で浸透させる場合には、10分~2日が通常であり、好ましくは、30

分~3時間である。また、射出・押出方法の場合には、浸透効率が高くなるため、20秒~10分より。

【00039】さらに、樹脂発泡体の製造方法の発明において、前記樹脂の冷却速度は、その下限値が0.5℃/sec以上、好ましくは、5℃/sec以上、さらに好ましくは、10℃/secである。これに対して、樹脂の冷却速度の上限値は樹脂発泡体の製造方法によって異なるが、パッチ式では50℃/secであり、射出・押出方法では1000℃/secである。この冷却工程により、非晶性樹脂の場合では、少なくともT_gまで冷却し、結晶性樹脂の場合では、少なくともT_cまで冷却する。冷却速度が0.5℃/sec未満である、気孔相が独立気泡を有する球状に形成されることになり、凍結多孔構造の機能を超え、冷却速度が前記上限値を超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものになり、樹脂発泡体の製造コストが高くなる。

【00040】さらに、前記樹脂の減圧速度は、0.5MPa/sec以上が好ましく、15MPa/sec以上がより好ましく、特に、20MPa/sec以上が好ましく、かつ、50MPa/sec以下が好ましい。減圧されて最終的に50MPa以下になった場合には、凍結多孔構造が凍結維持される。減圧速度が0.5MPa/sec未満であると、気孔相が独立気泡を有する球状に形成されることができない。減圧速度が50MPa/secを超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものになり、樹脂発泡体の製造コストが高くなる。例えば、樹脂発泡体の製造コストが高いものになる。例えば、120℃以上、20MPa以上の高温高压雰囲気中で、1~3時間凍結させる。減圧と急冷とは略同時に進行。略同時とは、本願発明の目的を達成する範囲での誤差を許容する意味である。ただし、ガスが浸透した樹脂の急冷を先行させて急減圧を後で行う場合は問題がないが、冷却しないで急減圧のみを行うと、樹脂に球状の独立気泡が形成されることになる。

【00041】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1には、本実施形態にかかる樹脂発泡体1が示されている。図1(A)は、樹脂発泡体1の要部を拡大した概略斜視図であり、図1(B)は、樹脂発泡体1の二次元の模式図である。図1(B)において、樹脂発泡体1は、マトリックス相と称される樹脂相2と、気孔相3とからなる。これらの樹脂相2と気孔相3とが各々連続して形成されるとともに、互いに絡み合った周期構造を備える。この周期構造は、変動構造と称されるもので、樹脂相2と気孔相3との濃度ゆらぎが周期的に変化するものである。このゆらぎの1周期の長さXが周期構造の1周期の長さs法であり、本実施形態では、1周期の長さXは5nm以上100μm以下であるが、好ましくは、10nm以上50μm以下である。

【00042】次に、本実施形態の樹脂発泡体1の製造方法を図2に基づいて説明する。図2(A)は浸透工程を行うための装置を示し、図2(B)は急冷・急減圧工程を行うための装置を示す。図2(A)において、所定の樹脂1Aはオートクレープ10の内部に配置される。このオートクレープ10は、樹脂1Aを加熱するためのオイルバス11に浸されており、その内部には樹脂1Aに浸透させるガスがポンプ12によって供給される。本実施形態では、樹脂1Aを、そのガラス転移温度より20℃低い温度以上の温度で加熱する。これにより、樹脂1Aは超臨界状態のガス雰囲気中に配置されることとなる。

【00043】図2(B)において、ガスが浸透された樹脂1Aはオートクレープ10ごとアイスバス20に配置される。このアイスバス20は、その内部にドライアイスが充填された構造であり、オートクレープ10を冷却すること、樹脂1Aを冷却する。また、オートクレープ10には圧力調整装置21が接続されており、オートクレープ10から排出されるガスの量を調整すること、オートクレープ10の内部圧力が調整される。なお、本実施形態では、アイスバスに代えてアイスボックスを用いてよい。

【00044】本実施形態では、ガスが浸透した樹脂1Aは急冷と急減圧と略同時に行うことで、樹脂1Aとガスとのスピノーダル分解の初期過程を凍結する。樹脂1Aの冷却速度は、0.5℃/sec以上、好ましくは、5℃/sec以上、さらに好ましくは、10℃/secである。これに対して、樹脂1Aの冷却速度の上限値は50℃/secである。樹脂1Aの減圧速度は、0.5MPa/sec以上、好ましくは、15MPa/sec以上、より好ましくは20MPa/sec以上であって、50MPa/sec以下である。なお、本実施形態では、大気圧に樹脂1Aを露すことで減圧することにより、

【00045】従って、本実施形態の樹脂発泡体1は、樹脂相2と気孔相3とからなり、樹脂相2と気孔相3とが各々連続して形成され、かつ、互いに絡み合った周期構造を備えたから、独立した気泡が形成される従来のマイクロセル発泡法とは異なり、発泡前の剛性を保ちつつ耐衝撃性、吸音性、断熱性、高誘電性、高反射性を向上させるという凍結多孔構造としての機能を達成することができる。しかも、周期構造の1周期の長さが5nm以上100μm以下としたので、樹脂発泡体1が「す」の状態となることなく、凍結多孔構造としての機能を十分に維持することができる。

【00046】本実施形態にかかる樹脂発泡体の製造方法は、超臨界状態のガス雰囲気中に樹脂1Aを配置してガスを浸透させ、ガスが浸透した樹脂1Aに急冷と急減圧とを略同時に行ったから、浸透工程及び急冷・急減圧工程の一連の工程を経ることで樹脂内に移生成が 발생せず、スピノーダル分解が発生することで品質良好な樹脂

発泡体1を製造することができる。しかも、樹脂発泡体1を製造するにあたり、有機溶媒等の溶媒を使用しないため、環境を悪化させることがない。しかも、樹脂1Aを、そのガラス転移温度より20℃低い温度以上のガス雰囲気中に配置し、その後、樹脂1Aを急冷及び急減圧すること、樹脂とガスとのスピノーダル分解の初期過程を凍結したから、微細な空隙が連続的につながることになり、品質のよい樹脂発泡体1を得ることができる。【00047】さらに、樹脂1Aの冷却速度を、0.5℃/sec以上50℃/sec以下としたから、気孔相3が独立気泡を有する球状となることとないとともに、冷却装置の設備が大掛かりなものになることがない。また、前記樹脂の減圧速度を、0.5MPa/sec以上50MPa/sec以下としたので、この点からも、気孔相3が独立気泡を有する球状となることとないとともに、冷却装置の設備が大掛かりなものになることがない。

【00048】

【実施例】次に、本実施形態の効果を確認するために、実施例を説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【実施例1】実施例1では、樹脂1Aとしてポリカーボネート(光出石油化学株式会社製光ディスク用PC[M D1500]；粘度平均分子量14200)を使用した。この材料を溶融後プレスして0.1mm厚みのフィルムとした。この樹脂1Aをオートクレープ10の内部に配置し、このオートクレープ10の内部に二酸化炭素を導入するとともに圧力15MPa及び温度140℃になるまで昇温昇圧して超臨界状態とした。

【00049】このガス雰囲気下で樹脂1Aを2時間放置した後、ドライアイス入りのアイスボックスに10秒間入れて急速に冷却して樹脂発泡体1を得た。この場合の冷却速度は10℃/secであり、減圧速度は13MPa/secである。この樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したところ、図3(A)に示される画像が得られた。この画像によれば、従来のマイクロセル発泡法で得られる球状の空隙は観察されず、周期構造をなす細長いひも状の空隙が観察された。この周期構造の1周期の長さを測定したところ、約5μmであった。

【00050】【実施例2】実施例2では、実施例1と同じ樹脂を使用した。オートクレープ10の内部を圧力25MPa及び温度140℃になるまで昇温昇圧した以外は、実施例1と同じ条件で樹脂発泡体1を得た。この場合の冷却速度は10℃/secであり、減圧速度は20MPa/secである。この樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したところ、図3(B)に示される画像が得られた。この画像によれば、実施例1と同様に、周期構造をなす細長いひも状の空隙が観察された。この周期構造の1周期の長さを測定したところ、約3μmであった。

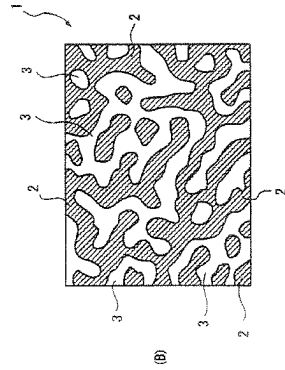
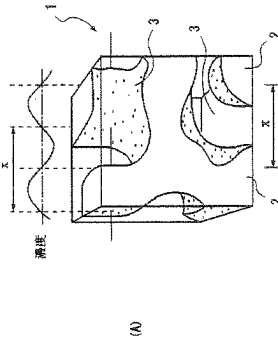
【0051】〔実施例3〕実施例3では、実施例1と同じ樹脂を使用した。オートクレープ10の内部を圧力45MPa及び温度140℃になるまで昇温昇圧した以外は、実施例1と同じ条件で樹脂発泡体1を得た。この場合の冷却速度は10℃/secであり、減圧速度は30MPa/secである。この樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したところ、図3(C)に示される画像が得られた。この画像によれば、実施例1と同様に、周期構造をなす細長いひも状の空隙が観察された。この周期構造の1周期の長さを測定したところ、約20μmであった。

【0052】以上の実施例1〜3で製造された樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したところ、図4に示される画像が得られた。この画像によれば、マルチスケクロス像が観察される。また、別途、光散乱においても四葉型パターンが観察された。これは、樹脂発泡体1が連結多孔構造であって、光学異方性の結晶構造を有することによる。

【0053】なお、前記実施形態では、周期構造の1周期の長さを5nm以上100μm以下としたが、本発明では、1周期の長さはこれに限定されるものではない。

【0054】

【図1】



【発明の効果】本発明では、連結多孔構造の機能を十分に達成することができるという効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態にかかる樹脂発泡体を示すもので、(A)は樹脂発泡体の要部を拡大した概略斜視図であり、(B)は樹脂発泡体の二次元の模式図である。

【図2】本発明の一実施形態にかかる樹脂発泡体の製造方法を実施するための装置を示すもので、(A)はガスの浸透工程を実施するための装置概略図、(B)は急冷工程を実施するための装置概略図である。

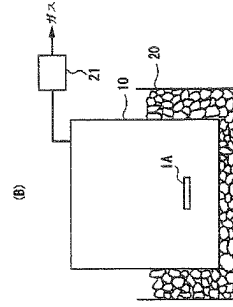
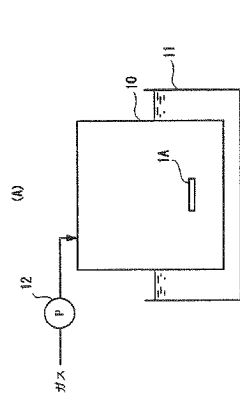
【図3】実施例の樹脂発泡体を光学顕微鏡で撮影した画像である。

【図4】実施例の樹脂発泡体を光学顕微鏡で撮影した画像である。

【符号の説明】

- 1 樹脂発泡体
- 2 樹脂相
- 3 気孔相

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 金井 俊孝

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

Fターム(参考) 4F074 BA32 CA24 CC03X CC04X
CC05Y CC32X CC32Y CC34X
CC34Y CC36X CC36Y CC45
CC46 DA13 DA14 DA43 DA57
4F212 AA28 AE06 AE07 AG20 UA09
UB01 UC04 UH30 UN11